



特許部 (特許法第38条第1項第1号の決定による特許出願)

昭和49年10月25日

(4,000円)

特許庁長官 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称  
改良された排気ガス浄化用触媒
2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨
3. 発明者  
大阪府吹田市千里山西ノ丁目7番9号  
楠 波 真 (ほか4名)
4. 特許出願人  
大阪市東区喜望峯3丁目ノ新地  
(462) 日本触媒化学工業株式会社  
代表取締役 北 野 耕 一
5. 代理人  
東京都千代田区内幸町ノ丁目2番2号  
日本触媒化学工業株式会社 東京支社内  
平 井 滋 夫

明 細 書

1. 発明の名称  
改良された排気ガス浄化用触媒
2. 特許請求の範囲
- (1) 酸化窒素( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、炭化水素( $\text{HC}$ )を同時に除去しうる、主としてアルミナよりなる担体上に、ランタン( $\text{La}$ )、バリウム( $\text{Ba}$ )、銅( $\text{Cu}$ )、ロジウム( $\text{Rh}$ )さらにこれらにパラジウム( $\text{Pd}$ )および/または白金( $\text{Pt}$ )を触媒成分として担持せしめた排気ガス浄化用触媒。
- (2) 完成触媒1g当たり、触媒成分として、 $\text{La}$ が2～15g、 $\text{Ba}$ が2～15g、 $\text{Cu}$ が5～30g、ニッケル( $\text{Ni}$ )が0～15g、 $\text{Rh}$ が0.001～0.5g、 $\text{Pd}$ および/または $\text{Pt}$ が0.01～1.0gの範囲の担持量(それぞれ金属として)である(1)記載の排気ガス浄化用触媒。
- (3) 主としてアルミナよりなる担体上に、 $\text{La}$ と $\text{Ba}$ とを金属としてそれぞれ完成触媒1g当たり2～15gの範囲になるように分散、焼成担持せし

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 51-49190

③公開日 昭51. (1976) 4.28

②特願昭 49-122474

②出願日 昭49. (1974) 10.25

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

6703 4A  
7304 4A

⑤日本分類

B01D 23/72  
B01D 43/04

⑤ Int. Cl<sup>2</sup>

B01D 23/72  
B01D 43/04

め、ついで $\text{Cu}$ と $\text{Ni}$ とを金属としてそれぞれ完成触媒1g当たり、 $\text{Cu}$ については5～30g、 $\text{Ni}$ については0～15gの範囲になるように分散、焼成担持せしめ、さらに完成触媒1g当たり $\text{Rh}$ として0.001～0.5g、 $\text{Pd}$ および/または $\text{Pt}$ として0.01～1.0gを分散焼成担持せしめてなる、酸化窒素( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、炭化水素( $\text{HC}$ )同時除去可能排気ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は排気ガス浄化用触媒に関する。詳しく述べれば本発明は、排気ガス中に含まれる有害成分である炭化水素( $\text{HC}$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )および窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を除去浄化するための触媒に関する。さらに詳しく述べると本発明は内燃機関の排気ガスを浄化するに当り、還元的气氛気では主として $\text{NO}_x$ を、酸化的的气氛気では主として $\text{CO}$ および $\text{HC}$ をそれぞれ高率で浄化する性能を有し、かつ内燃機関が空気対燃料比( $\text{A/F}$ )の当量の近辺で運転される際あるいは還元气氛気で排出される排気ガスに2次空気を適量加えて酸化的的气氛気と還元

的雰囲気の中間的状態にした除には、排気ガス中の $\text{NO}_x$ 、COおよびHCを同時に実質的に無害化することのできる排気ガス浄化用触媒およびその製法を提供するものである。

内燃機関排気ガス中の有毒成分とくにHC、COおよび $\text{NO}_x$ の低減化に関しては、触媒式浄化方式が現在支配的である。そのうち規制の先行しているCO、HCの低減化に関しては、白金・パラジウムなどの貴金属を触媒物質として使用することにより、実用化の目的がえられているが、残された $\text{NO}_x$ の低減化に関しては浄化性能、耐久性、共に優れた触媒はいまだにえられていないのが現状である。

これら有毒成分を除去するシステムとして従来、まず還元雰囲気下で $\text{NO}_x$ の除去を行い、次いで2次空気の添加による酸化雰囲気下でCO、HCの除去を行なり、2段触媒方式が提案されてきたが、近年電子制御燃料噴射装置、酸素センサー（酸素濃度監視計）などの開発が進み、A/Fを常に一定に限定された範囲内に保つことが可能となつてきた。

これらにパラジウム(Pd)および/または白金(Pt)を触媒成分として担持せしめた排気ガス浄化用触媒を提供するものであり、より具体的には、主としてアルミナよりなる担体上に、LaとBaとを金属としてそれぞれ完成触媒1g当り2～15g、好ましくは3～8gの範囲になるように分散、焼成担持せしめ、(以下これを第1ベースと称する。) ついでCuとニッケル(Ni)とを金属としてそれぞれ完成触媒1g当り、Cuについては5～30g、好ましくは10～20g、Niについては0～15g、好ましくは0～10gの範囲になるように分散、焼成担持せしめ(以下これを第2ベースと称する。) さらに完成触媒1g当りRhとして0.001～0.5g、好ましくは0.005～0.2g、Pdおよび/またはPtとして0.01～1.0g、好ましくは0.02～0.5gを分散焼成担持せしめてなる、酸化窒素( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)同時除去可能排気ガス浄化用触媒を提供するものである。

本発明において最も改良された重要な点は、第1ベースの成分であるBa、La成分の添加によ

ため、酸化能、還元能共に優れた浄化性能を示す触媒を用いての1段浄化法、すなわちCO、HC、 $\text{NO}_x$ を同時に除去するいわゆる三元方式が注目されるようになった。本発明者等はこの三元方式に適合する触媒として先に銅(Cu)、ニッケル(Ni)、イリジウム(Ir)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、および/または白金(Pt)からなる触媒を提案した。この提案による触媒はCu-Ni-Ir-Rh系に酸化能を向上させるためのPdおよびPtを添加するものであるが $\text{NO}_x$ の低温領域の活性においてアンモニア( $\text{NH}_3$ )生成を増大させる傾向がありさらに実車による長期試験では高温下にさらされた時の収縮が大きいなどの欠点が生じた。知見された。

本発明はこれらの欠点を克服し、三元方式用触媒としてより高い水準を示す改良された排気ガス浄化用触媒を提供するものである。

具体的には、本発明は、酸化窒素( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)を同時に除去しうる、主としてアルミナよりなる担体上に、ランタン(La)、バリウム(Ba)、銅(Cu)、ロジウム(Rh)さらにこ

る浄化能の向上にある。これらの成分は触媒中に酸化物ないし担体組成成分との化合物を形成して存在し、特に添加担持される触媒成分を高炉に分散させる役割を果たす。具体的にはBa、Laの担持後Cu、Ni成分の担持を行う際、上述の効果により触媒が高炉にさらされたときに起る銅アルミニオートの生成が抑制され、Cu成分の持つ有害成分に対する浄化能をより長期に持続させる。しかも従来この種の触媒系においては、CuとPd成分が触媒成分中に共存する時、相乗効果が見られず活性が減殺される傾向が観察されたのに対し、本発明が規定するようなBa、Laが前もって担持されると、このような現象が見られず、 $\text{NO}_x$ の低温領域における浄化能は高水準を維持し、かつCO、HCの浄化能にも顕著な向上が知見された。このように第1ベースの存在はそれ自身の有害成分に対する浄化性能は低くても第2ベースや貴金属成分の持つ浄化性能を阻害せず、むしろ助長する方向に働らくことはまったく予期されなかつたことである。とくにこの効果は、第1ベースおよび第2ベ

ースの処理方法によつてきわめて顕著に現われるものであり、具体的には第1ベースの担持物の焼成を300~600℃で行ない、ついで第2ベースについては600~1000℃にての焼成を行うことによつて好結果を与えることが判明した。

さらに本発明にかかる触媒においては、物性面においても顕著な改良が果されており、前述の実験データが示すように、本発明による触媒と第1ベース成分を除いた触媒について、1000℃、24時間の耐熱試験にさらしたあとの収率を比較すると従来品が約10%であつたのに対し本発明にかかる触媒のそれは5%以下と大巾に改善の達成されていることも明らかとなつた。

これらの起因するところは明らかでないが、このような担持処理によつて、第1ベース、第2ベースがともに高度に安定な混合酸化物や化合物を形成し、ついで担持される貴金属成分が相乗的にその浄化能を発揮できるようにしているためと思われる。なお、第1ベース成分としてBaの代りにジルコン(Zr)を用いることは可能であり、また

Laに代えてセリウム(Ce)、ネオジム(Nd)などを用いることも可能であるが、その場合各成分は上記規定の担持量の範囲内にあり、かつBaまたはLaのどちらか一方が含まれていることが必要である。つきに本発明にかかる触媒の具体的製法を以下に記す。

本発明において用いられる担体としてはアルミナを主成分とするものが好ましいが、シリカアルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア、チタニアなど耐熱性があり、かつ担体として十分な強度を有するものでもよい。またその形状としては、球状、円筒状あるいは不定形などのペレット状のものが用いられる。そしてアルミナ、ムライト、コーデライト、シリコンカーバイド、などよりなるいわゆるモノリス担体、例えばハニカム状、コルゲート状、四角孔状よりなる担体も使用される。

本発明において用いられる触媒原料は、水溶液を形成しうる無機塩、有機塩、金属粉、またはその塩であればよい。とくにBa、La、Cu、Niに

ついては硝酸塩、酢酸塩などが好ましく、貴金属塩については塩化物、硝酸塩、塩化貴金属酸などが好適に用いられる。これらの担体および触媒原料を用いて、本発明の触媒製造方法は以下に示す通りである。

担体としてペレットを用いた場合、担体上にまずBa、Laを担持させる。所定量のBaおよびLaの可溶性塩類の混合水溶液に担体を加えて攪拌混合させてもよいし、所定の比率でBa、Laを含む水溶液中に担体を浸漬してBaおよびLaを担持せしめることもできる。第1ベース成分を担持した担持組成物は80~130℃で乾燥後300~600℃で乾燥炉空気中で焼成される。次いできつた同様に第2ベース成分のCuおよびNi成分を担持処理するが乾燥後の焼成温度は600~1000℃好ましくは700~900℃と第一ベースよりも高温を課するのがよい。なお1000℃以上の高温焼成は触媒の物性面、活性面からみて好ましいとはいへない。

本発明においては第一ベースと第二ベースを一

段含浸でなく二段含浸の形で処理することが必要であるが、その理由は一段含浸の場合は担体中への含浸が不均一なこと、およびCu-アルミニウム生成の危険性を残し易いことによることは明らかであろう。

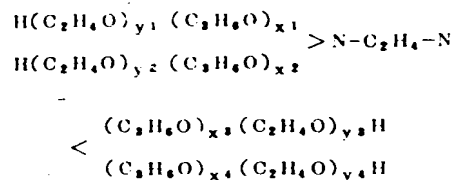
第一ベースおよび第二ベースを担持した担持組成物は次の貴金属成分の担持に供される。これらの貴金属は上述と同様の方法で担持されるが、各成分は同時に混合液の形で用いてもよいしそれぞれ個別の水溶液で用いてもよい。かくして貴金属成分までの担持を終えた担持組成物は乾燥炉空気中またはホルマリン、ヒドラジンなどの還元剤存在下還元処理されて完成触媒となる。

一方担体としてモノリス担体を用いる場合、まず担体表面に触媒成分を浸着するようなアルミナ皮膜を形成させる必要がある。即ち焼成によつて活性アルミナとなるようなアルミナを含むスラリー液に担体を含浸させ、余剰分のスラリーを吹飛ばし、乾燥後400~800℃で焼成してアルミナ皮

膜を形成させる。あとは上述のペレット担体と同様に Ba、La、Cu、Ni の担持処理、貴金属成分の担持処理、還元処理を経て完成触媒となる。

以上詳述した本発明触媒の調製方法においては、第一ベース、第二ベース、貴金属の各成分含浸担持に際してポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の使用は本発明の触媒調整に対して非常に有用である。ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤を存在させる事により適度の泡立ちが生じ、触媒成分水溶液と担体粒子と調製容器器壁との相互接触が円滑になり、第一ベース、第二ベースをそれぞれ担持する際は均一な再現性のある担持結果を果せるし、貴金属成分の担持の場合は界面活性剤の持つ低浸透性のゆえに触媒表面および表層への有好きな分散担持が行なわれ、貴金属の担持量で希望する水準の性能を有する触媒をえることができる。とくに触媒を大量に調整する場合はこれらの長所が有利に発揮される。本発明の方法で用いられる界面活性剤として挙げられるものは以下の通りである。

ポリエチレングリコール  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $n: 11 \sim 90$ )、  
ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル  
 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$  ( $R$  は炭素数 6 ～ 30 のアルキル基であり  $n = 3 \sim 30$ )、ポリオキシエチレン-ポリ  
オキシプロピレン-ポリオキシエチレングリコー  
ル  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_a(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_c\text{H}$  ( $a, b, c$  は 1 以上であり  $a+b+c=20 \sim 400$ )、一般式



で表わされる「テトロニク」型含酸素非イオン界面活性剤 ( $x_1 \sim x_4, y_1 \sim y_4$  は 1 以上、 $x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + y_1 + y_2 + y_3 + y_4 = 20 \sim 800$ )

これらポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤のうち好ましいのは平均分子量 500 以上、とくに 1000 以上のものである。平均分子量が 500 より小さいと浸透性が大きくなり、触媒成分（特に

貴金属成分）が担体内部にまで均一に担持分布するようになり、担持量を増加させる必要が生ずるからである。この界面活性剤は担体 1 g 当たり 0.1 ～ 50 g、好ましくは 0.2 ～ 20 g 用いられ、触媒成分水溶液中加入した場合は 0.01 ～ 10 重量部、好ましくは 0.02 ～ 5 重量部の範囲で用いられる。かくしてえられる触媒は酸化雰囲気下においては CO、HC の低温活性が極めて優れており、還元雰囲気下においては  $\text{NH}_3$  の生成が極めて少なく、300℃ の如き低温下でも実質 90% 以上の  $\text{NO}_x$  浄化率 ( $\text{NO} \rightarrow \text{N}_2$ ) がえられる。ガス組成が A/F の当量点近辺に保たれる時は CO、HC、 $\text{NO}_x$  三者を同時に高率で除去することが可能で、車載耐久試験においても連続 350 時間のテストで劣化が始んど見られないことは前述実験に示す通りである。

本発明の触媒の実施例について説明する前に触媒のテスト方法について述べておく。内燃機関排気ガスの組成に準じた合成ガスを用い、 $\text{NO}_x$  については還元雰囲気、CO および HC については酸化雰囲気とくに低温領域を考慮して試験を行ない性

能を測定する。また一酸化窒素 ( $\text{NO}$ )、CO、および HC が同時に除去されることを確認するために別に三元方式用の原料ガスを用いたが、この場合入口ガス中の CO、HC および水素などを完全酸化するのに必要な酸素量から NO を完全に窒素 ( $\text{N}_2$ ) に還元することにより生ずる酸素量を差引いてこの酸素量を理論酸素量とし、原料ガス中に存在する酸素量と理論酸素量との比を「酸素当量比 R」とし、 $R=1$  を A/F の理論当量比に相当させ、 $R>1$  では酸化雰囲気、 $R<1$  を還元雰囲気を表わすものとした。またこの三元方式による活性試験は  $R=0.8 \sim 1.1$  の範囲で行なうこととし、NO 浄化のみの試験は  $R=0.80$ 、CO および HC 浄化用としては  $R=3.0$  に該当する原料ガスを用いた。各条件下において用いるガス組成比を表 1 に示す。これらのガスを用い、試験に供する触媒各 10 g を内径 18 mm のステンレス製反応管に充填し、合成ガスを導入し、電気炉による外部加熱により入口温度を種々変化させて活性試験を行なった。

第1表 ガス組成および反応条件

ガス組 (単位は容量)	NOx用	CO, HC用	三元方式
CO (%)	0.7	1	0.7
酸素 (%)	0.46	2.2	0.46~0.63
プロピレン (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) (ppm)	333	500	330
NO (ppm)	500	—	500
水素 (H <sub>2</sub> ) (%)	0.2	—	0.2
水分 (H <sub>2</sub> O) (%)	10	10	10
N <sub>2</sub>	残り	残り	残り
反応条件			
全ガス量 (ℓ/min)	833	833	833
空間速度 (hr <sup>-1</sup> )	50,000	50,000	50,000
入口温度 (℃)	300~750℃	200~300℃	600℃

NOの浄化率は触媒層出口ガスを二次空気と共に、600℃に保つた白金触媒(活性アルミナ担体にPtを0.5重量%担持させたもので用いた触媒量は20α)上に導入して副生アンモニアを完全にNOに酸

(注)

La(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 1.55gを60αの水に溶解し、表面積85m<sup>2</sup>/g、平均粒径3μmの球状活性アルミナ担体100αと十分に混合し、湯浴上濃縮乾燥担持せしめ、乾燥後550℃で3時間空気中で焼成した。次いで硝酸銅Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O 7.64g硝酸ニッケルNi(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 2.48gを60αの水に溶解したものをBaおよびLa担持担体上に濃縮乾燥担持せしめ、乾燥後800℃で3時間空気中で焼成した。このものを更に引続き塩化ロジウムRhCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O 0.0128gおよび硝酸パラジウムPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.00788gを含有する60αの水溶液中に浸漬して濃縮乾燥担持せしめ、乾燥後水素気流中で500℃3時間還元焼成した。完成触媒における各触媒成分の比率(原子重量比)および担持量(担体1gについて原子重量をグラムで表わす)はBa:La:Cu:Ni:Rh:Pd=5:5:20:5:0.05:0.05であつた。

#### 実施例 2~3

硝酸バリウムと硝酸ランタンの試薬量を変えた

特開 昭51-49190(5)

化せしめた後のガスを分析して未反応NOと副生NH<sub>3</sub>よりのNOの合計を算出して入口NOよりこの値を差引き、この値と入口NOとの比からNO実質浄化率を求めた。またCO, HCについては入口ガス出口ガスの分析より浄化率を求めた。これらの定義は下に示す通りである。

$$\text{NO 実質浄化率} = \frac{\text{入口NO} - (\text{出口NO} + \text{生成NH}_3 \text{よりのNO})}{\text{入口NO}} \times 100$$

$$\text{CO(HC) 浄化率} = \frac{\text{入口CO(HC)} - \text{出口CO(HC)}}{\text{入口CO(HC)}} \times 100$$

分析機器はNOは柳本製ケミルミ式ECL-7S、COは堀場製NDIR式MEXA-200、HCは堀場製FID式MEXA F-1を用いた。なお「耐熱試験」は触媒を1000℃で24時間空気中で焼成処理を行なつたものについて上述の活性試験を行なつたことによるものである。

以下本発明の触媒につき実施例を掲げて説明するがそれは本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

硝酸バリウムBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・0.95g、硝酸ランタン

以外は実施例1と全く同様の方法で触媒を調製した。その担持量は第2表に示される通りであつた。

#### 実施例 4~5

実施例4では硝酸バリウムの代りに硝酸ジルコニルZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O 1.46gを用い、実施例5では硝酸ランタンの代りに硝酸セリウムCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 1.54gを用いてあとは実施例1と全く同様の方法で触媒と調製した。その担持量は第2表に示される通りであつた。

#### 実施例 6

硝酸ニッケルを使用しなかつた以外は実施例1と全く同様の方法で触媒を調製し、第2表に示す触媒をえた。

#### 実施例 7~12

Ba、La、Cu、Ni各成分は実施例1と同じであるが貴金属の添加量を変えたものについて触媒を調製した。Pt源としては塩化白金酸H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を

用い、また貴金属成分は全て同時担持とした。その組成と担持量は第2表に示される通りであつた。

#### 比較例 1～3

実施例1と同様の方法において第1ベースのBa、Laを含まない触媒を調製した。即ちCuとNiの所定量をそれぞれ含浸担持して550℃で3時間仮焼し、次いで貴金属成分を担持乾燥後、還元焼成した。その組成と担持量は第2表に示される通りであつた。

#### 比較例 4～6

比較例4ではBaを含まないもの、比較例5ではLaを含まないもの、比較例6ではBa:La=9:1の組成を実施例1と同様の方法によつて調製した。

#### 比較例 7～10

実施例1と比較して第1ベース、第2ベースの担持、仮焼の方法を異にした触媒を調製した。

比較例7では第1ベースと第2ベースを同時に含浸担持させ550℃で3時間仮焼した。比較例8

では第1ベース、第2ベースを同時担持後800℃で2時間仮焼した。

比較例9では第1ベース担持、第2ベース担持を共に550℃で3時間仮焼した。

比較例10では第1ベースを800℃、第2ベースを550℃で仮焼した。

#### 実施例 13 (活性試験結果)

かくしてえられた実施例1～12、比較例1～10の触媒各10gを用いて、表1に示す排気ガス組成に準じた合成ガスを導入し机上活性試験を行なつた。その結果をまとめて第2表に示す。本表より明らかを如く、本発明の触媒はNOxの低温から高温領域に至るまできわめて高水準の浄化率を示し、CO、HCの低温活性も優れていることが分る。比較例のBaやLaを抜いた触媒や調製法を案えた触媒の活性と比較すると本発明によるBa、Laの添加およびその調製法による効果が顕著であることが認められる。結果的にRhやPdやPtの使用量が触媒1g当たり僅か0.05g程度で十分活性の認め

表2 担持成分の含有率

担持成分の含有率	担持成分の含有率				担持成分の含有率				担持成分の含有率			
	Ba	La	Cu	Ni	Rh	Pd	Pt	担持成分の含有率	Ba	La	Cu	Ni
実施例1	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	92	92	95	95	15
2	2	2	12	20	5	0.05	0.05	88	87	92	93	18
3	12	3	20	5	0.05	0.05	0.05	86	86	91	92	14
4	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	91	91	91	94	15
5	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	90	91	93	94	11
6	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	92	91	94	95	12
7	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	86	87	90	91	8
8	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	86	86	89	90	20
9	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	87	87	90	92	9
10	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	86	89	92	93	24
11	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	82	85	93	93	35
12	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	90	91	94	95	17

担持成分の含有率	担持成分の含有率				担持成分の含有率				担持成分の含有率			
	Ba	La	Cu	Ni	Rh	Pd	Pt	担持成分の含有率	Ba	La	Cu	Ni
比較例1	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	69	77	88	92	1
2	2	2	12	20	5	0.05	0.05	58	75	88	91	12
3	12	3	20	5	0.05	0.05	0.05	69	79	90	92	6
4	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	75	81	92	94	12
5	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	73	80	91	92	10
6	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	78	83	91	92	12
7	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	65	75	87	90	0
8	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	69	78	89	91	3
9	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	81	81	92	90	13
10	5	5	20	5	0.05	0.05	0.05	80	82	91	91	13

表1 第1ベース、第2ベースの担持成分の含有率

表2 担持成分の含有率

表3 第1ベース、第2ベースの担持成分の含有率

表4 第1ベース、第2ベースの担持成分の含有率

られる優れたものがえられることは特に注目される。

#### 実施例 13 (三元方式テスト)

実施例 1 の触媒を 600℃ に保ち、表 1 に示す三元方式の合成ガスを導入して燃費当量比 R を 0.8～1.1 まで変化させた時の活性試験結果を第 3 表に示す。

		第 3 表				
		R	0.8	0.9	1.0	1.1
(浄化率%)	NO		95	98	99	78
	CO (測定温度 600℃)		71	83	93	97
	H <sub>2</sub> C		85	91	94	95

#### 実施例 14

実施例 1 と同じ組成の触媒を調製する際に、第 1 ベース、第 2 ベース、貴金属成分を含浸用触媒成分水溶液中にそれぞれ 0.2g のブルロニック型非イオン界面活性剤 (平均分子量 11,000 の酸化ブ

ロピレン (PO)、酸化エチレン (EO) のブロック共重合体で全分子中の EO が 80 重量% である) を添加し、あとは実施例 1 と同様の方法で各成分を担持処理せしめ、完成触媒をえた。

#### 実施例 15

実施例 5 と同じ組成の触媒を調製する際に、第 1 ベース、第 2 ベース、貴金属成分を含浸担持する時それぞれ 0.4g のテトロニック型非イオン界面活性剤 (平均分子量 9,000 の PO 及び EO のブロック共重合体で全分子中の EO が 70 重量% である) を添加し、あとは実施例 1 と同様の方法で行ない、完成触媒をえた。

#### 実施例 16

実施例 7 と同じ組成の触媒を調製する際に第 1 ベース、第 2 ベース、貴金属成分を含浸担持する時、平均分子量 6,000 のフレック状ポリエチレングリコール 0.3g を添加し、あとは実施例 1 と同様の方法で行ない、完成触媒をえた。

#### 実施例 17

実施例 11 と同じ組成の触媒を調製する際に第 1 ベース、第 2 ベース、貴金属成分を含浸担持する時、実施例 14 で用いたと同じブルロニック型非イオン界面活性剤を 0.6g 添加し、あとは実施例 1 と同様の方法で行ない完成触媒をえた。

#### 実施例 18

実施例 14～17 でえられた触媒につき実施例 12 と同じ方法で机上活性試験を行なった。

界面活性剤を使用して調製したものはそれを使用しなかつたものに比べて NO<sub>x</sub>、CO、HC の浄化率が最大 2% 程度上回る結果をえた。

#### 実施例 19

実施例 1、11、14 比較例 1、9 の触媒を (1000℃) × (24 時間) の熱処理後収率率測定および机上活性試験を行なった。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表 耐熱試験結果

浄化率 (%)	NO			CO			HC			収率率 (%)
温度 (℃)	450	600	750	240	270	300	240	270	300	
実施例 1	62	79	86	15	55	80	3	16	40	4.2
・ 11	58	79	84	25	66	83	6	20	49	—
・ 14	65	82	88	19	59	85	4	21	16	4.3
比較例 9	50	66	80	4	38	66	0	9	27	—
比較例 1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.6


実施例 18、19 の結果より分かることは界面活性剤を添加して触媒を調製するとその効果は B<sub>1</sub>、L<sub>1</sub> の添加効果程顕著ではないが触媒が苛酷な条件にさらされた時に安定な性能を維持することが見出された。これは界面活性剤がその低浸透性の故に貴金属成分の表面層担持を可能にし、より優れた結果をもたらし、貴金属成分の持つ浄化能が十分発揮されるためであると考えられる。また、収率率測定の結果は第 1 ベース存在による効果を顕著に示すものと考えられる。

実施例1、11、14でえられた各触媒につき、車排気ガス浄化試験を行なった。各触媒30ccを内径30mmのステンレス製流通反応管に充填し、常圧常気により入口ガスを700℃に保ち、そこへ触媒が備えられたヨタ8Rエンジンを定常走行せしめてえられる排気ガスを試験条件に応じて二次空気を加えつつ通した。テストは還元雰囲気中で3日間、酸化不活性気で1日間のサイクルを定常走行で繰り返し、350時間で4回目の還元雰囲気下の走行終了後酸化雰囲気中で5時間走行せしめテストを終了した。各試験条件下における排気ガスの平均組成およびエンジン運転条件を第5表に示す。触媒還元および排出ガスの分析は、堀場製MENA 18(CO: FID式 O<sub>2</sub>: 磁気式)、堀場製1.7S(NO: クミナミ式)を用いた。

還元券用紙	酸化券用紙
0 6 5	1 0
1 1 0 0	1 5 0 0
2 2 0 0	1 8 0 0
0 7	5 0
紙	紙
3 0, 0 0 0	3 0, 0 0 0
2. 2 0 0	2. 2 0 0
8	8
6 0	6 0
1 4 6	1 4 6

消化率(%)	NO		CO		HC	
時間(hr)	10	350	75	355	75	355
產酸(g)	93	89	91	91	92	88
"	11	94	90	93	94	91
"	14	93	91	93	92	91

の、本が、たゞ、その、在り、を、示す、だけ。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社  
代 理 人 牛 井 澤 大 

△ 飛 鳥 雲 龍 雲 龍 雲 龍 雲 龍

1	$\frac{1}{2} \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos 2\theta}$	2	$\sqrt{1 - \cos 2\theta}$
2	$\frac{1}{2} \sqrt{2} \sqrt{1 + \cos 2\theta}$	2	$\sqrt{1 + \cos 2\theta}$
3	$\frac{1}{2} \sqrt{2} \sqrt{1 - \cos 2\theta}$	2	$\sqrt{1 - \cos 2\theta}$
4	$\frac{1}{2} \sqrt{2} \sqrt{1 + \cos 2\theta}$	2	$\sqrt{1 + \cos 2\theta}$

[illegible]

1992年12月17日

100

SECRET

[illegible][illegible]

$\frac{1}{2}$        $\frac{1}{4}$        $\frac{1}{8}$        $\frac{1}{16}$

1992年12月31日

五江美思



手 続 補 正 書

昭和30年6月2日

特許庁長官 齋 藤 英 雄 殿

1 事件の表示

昭和42年特許通令/22575号

2 発明の名称

改良された排気ガス浄化用触媒

3 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市東区高崎橋5丁目ノ番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 北 野 精 一

4 代 理 人

東京都千代田区内幸町ノ丁目ノ番2号

日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

平 井 満 夫

5 補正の対象

明細書・発明の概要を説明の欄

6 補正の内容

1) 明細書オノ2頁オノ行

「 $n = 1 \sim 90$ 」とあるのを、

「 $n = 1 \sim 700$ 」と補正する。

2) 明細書オノ2頁オノ行

「 $n = 3 \sim 30$ 」とあるのを、

「 $n = 1 \sim 120$ 」と補正する。